



Studies on photochemical properties of caged compounds and hydrogen bonded compounds

著者	本田 拓也
発行年	2016
その他のタイトル	ケージド化合物と水素結合系化合物の光化学的性質に関する研究
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2015
報告番号	12102甲第7649号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00143301

氏 名	本田拓也			
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)			
学 位 記 番 号	博 甲 第 7649 号			
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科			
学 位 論 文 題 目	Studies on photochemical properties of caged compounds and hydrogen bonded compounds (ケージド化合物と水素結合系化合物の光化学的性質に関する研究)			
主 査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎	
副 査	筑波大学教授	理学博士	守橋健二	
副 査	筑波大学教授	博士(理学)	石橋孝章	
副 査	筑波大学教授	工学博士	中谷清治	

論 文 の 要 旨

光化学反応によって生理活性物質を瞬時に放出し、生命現象解明に役立つ化合物は、生物学の分野でケージド化合物として知られている。ケージド化合物は光分解性保護基によって生理活性物質を保護した化合物であり、暗所では生理活性が失われているが、光照射により光分解反応が起こり、生理活性物質を局所的に素早く放出させることが出来る。ケージド化合物に求められる性質としては、細胞にダメージの少ない波長で生理活性物質を放出可能であること、水溶性であることなどが挙げられる。これらの要請に関連して、ケージド化合物の研究としては、既存の色素骨格への置換基の導入や新たな色素骨格の提案など実用性を重視したものが多く行われている。しかし、これまでに報告されているケージド化合物には、吸収波長の制御や、光分解反応を制御する構造因子に関して不明な点が残っている。このような点を解明するため、第一章では N-carboxymethyl-2-nitroaniliny 骨格を有するケージド化合物の置換基効果について検討を行った。また、置換基の導入のような従来から行われているアプローチとは異なる、新しい反応制御方法を見出すこともケージド化合物の発展には重要なことであると考えた。すなわち、分子内水素結合の効果を利用して光分解反応を制御することを考え、エステル結合の光分解により生理活性物質を放出することが可能なケージド化合物に関する研究を行った。第二章、第三章、第四章では分子内水素結合を導入して、光分解反応と励起状態水素原子移動が競争しうるケージド化合物をいくつか合成し、それらの光分解反応、蛍光特性、溶媒依存性などについて検討を行った。さらに第五章では、第三章で研究した水素結合系化合物に関連して、高効率な蛍光を示すホルミル基を導入した化合物の蛍光特性について検討を行った。

第一章では、化合物の吸収波長の制御や、光分解反応を制御する構造因子に関して検討するため、

基本的な構造でかつ水溶性を高めた光分解性保護基である N-carboxymethyl-2-nitroanilinyI 基 (CNA 基) を基本骨格とした、ケージド化合物(CNAn-Ac)を合成し、その光化学的性質について検討を行った。その結果、分解量子収率と励起一重項エネルギーに相関が見られたことから励起一重項状態から反応が進行していることが示され、一重項エネルギーが 290 kJ mol^{-1} かそれよりも高い場合に、比較的効率よく分解反応を起こし、生理活性物質を放出することがわかった。

第二章では、分子内水素結合が光分解反応を制御する新たな要因に成り得るかを検討するために、ビフェニルにヒドロキシ基と光分解部位を有する **BiPh-Ac** とビフェニルの片方のフェニル基をピリジル基に換えた光分解部位及び分子内水素結合部位を有する **PyPh-Ac** について、非プロトン性溶媒及びプロトン性溶媒中における光化学的性質について検討した。その結果、**BiPh-Ac** では、光分解反応が進行し、しかも溶媒の性質により分解効率に変化するのに対して、**PyPh-Ac** では、光分解反応は全く進行せず、光化学的には安定な化合物であることがわかった。これらの結果から分子内水素結合を利用することで光分解反応を制御することが可能であることが示された。

第三章、第四章では、第二章の結果を反映して、分子内水素結合力が異なる色素として3種類のベンゾアゾール系色素を光吸収部位として導入したケージド化合物を合成し、光分解反応の特性と蛍光特性を検討した。その結果、研究したケージド化合物はいずれも分子内水素原子移動による蛍光放射も含めた失活と光分解反応による生理活性物質の放出が競争しており、また、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール色素骨格では、いずれの場合も光分解反応が進行し、生理活性物質の放出が起こることを明らかにした。また、光分解効率をクロロホルム中とメタノール中で比較し、環境に応答するケージド化合物創成の指針となる結果を得た。

第五章では、分子内水素結合を有する分子は Stokes shift の大きな蛍光を発することや、光安定性が高いことから発光材料等への応用も期待されている。本研究では、ケージド化合物を合成する過程で、ホルミル基を導入したヒドロキシベンゾオキサゾール **HBO-mf** やヒドロキシベンゾチアゾール **HTB-mf** を合成し、これらの化合物が高効率に蛍光を発していることを発見した。これらの化合物の母体の化合物に関しては、蛍光量子収率が低いことが報告されている ($\Phi_f = 10^{-2} - 10^{-3}$ 程度)。そのためこれらの化合物に適切な置換基を導入することにより高効率な蛍光を示す化合物を見出すことも重要な研究と考え、ホルミル置換基を導入した **HBO-mf**、**HTB-mf** の光化学的性質について研究を行った。これらの化合物において Stokes shift の大きな蛍光が観測され、これらの蛍光は O-H...N の分子内水素結合を介した励起状態分子内水素原子移動反応によって生成した互変異性体由来の蛍光であると帰属した。また、各化合物の蛍光量子収率を算出した結果、ホルミル基の導入により互変異性体の蛍光量子収率は、**HBO** 誘導体で約 27 倍、**HTB** 誘導体で約 63 倍に増加し、これまで報告されている **HBO**、**HTB** 誘導体と比較して、極めて高い蛍光の量子収率を与えることを見出した。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

化合物の吸収波長の制御や、光分解反応を制御する構造因子に関して、基本的な構造でかつ水溶性を高めた光分解性保護基である N-carboxymethyl-2-nitroanilinyI 基 を基本骨格とした、ケージド化合

物を合成し、その光励起体の挙動について検討を行い、一重項エネルギーが 290 kJ mol^{-1} かそれよりも高い場合に、比較的効率よく分解反応を起こし、生理活性物質を放出することがわかった。この結果は、ケージド化合物が光分解して生理活性物質を放出するための、光吸収波長と励起状態エネルギーなど、基礎的な要因を明らかにした重要な成果として評価された。さらに、分子内水素結合が光分解反応を制御する新たな要因に成り得るかを検討するために、いくつかの異なる分子内水素結合を有する色素を光エネルギー吸収部として導入した化合物を合成し、研究を行った。その結果、分子内水素結合力が異なる色素として3種類のベンズアゾール系色素を光吸収部位として導入したケージド化合物では、いずれも分子内水素原子移動による蛍光放射も含めた失活と光分解反応による生理活性物質の放出が競争しており、また、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール色素骨格では、いずれの場合も光分解反応が進行し、生理活性物質の放出が起こることを明らかにした。これらの結果は、生体内の環境に応答するケージド化合物創成の指針となる重要な結果であるとして評価された。さらに、ホルミル基の導入による互変異性体からの特異な蛍光の増強についても新しい発光特性につながる研究として評価された。

〔最終試験結果〕

平成 28 年 2 月 12 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。

記載例

様式 数理5-2A

氏博士()学位論文審査報告書

氏名(本籍地)	()		
学位の種類	博士()		
学位記番号	博甲第 号		
学位授与年月日	平成 年 月 日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目			
主査	筑波大学教授	博士	○ ○ ○ ○
副査		○○博士	
副査		博士(○○)	
副査		Ph.D.	

論文の要旨

審査の要旨

〔批評〕

論文の要旨と審査の要旨は、併せて2000～4000字で記入して下さい。

〔最終試験結果〕

平成 年 月 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士()の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。

学位論文審査報告書は、別途電子ファイル(ワードで作成)も支援室あて提出して下さい。